

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-157628

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int.Cl. C09J193/04
C09J125/08
H01L 21/304
H01L 21/68

(21)Application number : 07-339910

(71)Applicant : NIKKA SEIKO KK

(22)Date of filing : 05.12.1995

(72)Inventor : IWASAKI TAKASHI
NAKAMURA HIROSHI
TADANO TAKESHI

(54) ADHESIVE FOR TEMPORARILY BONDING WAFER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a temporarily bonding adhesive, washable in an aqueous system without using an organic solvent, safely usable due to the use of an aqueous solution of an alkali as a solvent and capable of providing a film of a uniform thickness by dissolving a specific resin in the aqueous solution of the alkali.

SOLUTION: This adhesive for temporarily bonding a wafer is obtained by mixing one or more of a rosin resin consisting essentially of a tricyclic compound represented by abietic acid, a derivative of the resin or a modified substance of the resin with a dibasic acid or a styrene-acrylic acid copolymer and having ≥ 100 , preferably 100–300 acid value and dissolving the resultant mixture in an aqueous solution of an alkali at pH7.5–14, preferably pH12–14 so as to provide 1–50% content thereof. The objective adhesive is preferably used by uniformly coating the wafer therewith, volatilizing water or other volatile components in the adhesive by baking, then heating the resultant wafer at a higher temperature than the softening point of the resin by 20–50° C, applying the prepared wafer to a plate for temporary bonding and then cooling the resultant laminate. The objective adhesive is preferably peeled with a knife, etc., after processing the wafer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.12.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2741362

[Date of registration] 30.01.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-157628

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 193/04	J A K		C 0 9 J 193/04	J A K
125/08	J C N		125/08	J C N
H 0 1 L 21/304	3 2 1		H 0 1 L 21/304	3 2 1 H
21/68			21/68	N

審査請求 有 請求項の数4 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-339910	(71)出願人 日化精工株式会社 東京都世田谷区三軒茶屋1丁目41番9号
(22)出願日 平成7年(1995)12月5日	(72)発明者 岩崎 孝 東京都世田谷区三軒茶屋1丁目41番9号 日化精工株式会社内
	(72)発明者 中村 寛 東京都世田谷区三軒茶屋1丁目41番9号 日化精工株式会社内
	(72)発明者 只野 剛 東京都世田谷区三軒茶屋1丁目41番9号 日化精工株式会社内
	(74)代理人 弁理士 井上 清子 (外1名)

(54)【発明の名称】 ウエハーの仮着用接着剤

(57)【要約】

【課題】 シリコーンウエハーなどのウエハーは、ポリシング加工等の処理するときにプレート上に仮着して行うが、この仮着用の接着剤を一層安全で使い易いものとする。

【解決手段】 ロジン樹脂、ロジン樹脂の誘導体、ロジン樹脂の変成物、ステレン・アクリル共重合体の一種または二種以上を混合し、アルカリ水溶液に溶解して仮着用接着剤とする。上記各樹脂は、その酸価が100以上のものである。また、アルカリ水溶液は、そのpHが7.5~14の範囲にある。この仮着用接着剤をウエハーにスピンドルにより塗布し、ホットプレートによって加温すると、溶媒の水は揮散され均一な厚さの接着剤の塗膜が得られてウエハーを精度よく仮着でき、加工処理が容易である。加工処理後、この仮着用接着剤は、水洗浄またはアルカリ水溶液洗浄によって緩徐な条件で確実に除去、洗浄できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ウエハーを加工処理する際に一時的に仮着しておくために使用する接着剤であって、ロジンその他のアビエチン酸に代表される三員環化合物を主成分とする樹脂、該樹脂の誘導体若しくは該樹脂の二塩基酸との変性物、又はスチレン・アクリル酸共重合体であり、いづれも酸価100以上の物の一一種又は二種以上を混合し、その含有量が1～50%になるようにpH7.5～14のアルカリ水溶液に溶解した水溶液タイプのウエハーの仮着用接着剤。

【請求項2】 上記アルカリ水溶液は、水と相溶性を有するアルカノールアミンその他の有機アルカリ、無機アルカリ若しくは無機アルカリ塩の一一種又は二種以上を混合して水に溶解し pH 7.5～14 に調整したものである請求項1に記載のウエハーの仮着用接着剤。

【請求項3】 上記仮着用接着剤はポリエチレングリコール、グリセリン、脂肪酸グリセリドその他の低融点水溶性化合物をさらに含む請求項1または2に記載のウエハーの仮着用接着剤。

【請求項4】 上記仮着用接着剤は界面活性剤をさらに含む請求項1～3のいずれかに記載のウエハーの仮着用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコンウエハーなどのウエハー類を加工処理等する際に、一時的に接着しておくために使用する仮着用の接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 ウエハー、例えば、シリコン、ガドリニウム、ガリウム、ガーネット、ガリウム砒素、ガリウム燐、サファイヤ、水晶、ガラス、セラミック、磁性材、その他のウエハーにポリッシング加工等の種々の加工処理を施す場合、このウエハーが動かないようにプレート等に一時的に固定、すなわち仮着しておく必要がある。従来、こうした仮着用接着剤には、薄いウエハーを均一状態に貼り付けできるように、ビニール系化合物、パラフィンワックス、石油系樹脂等の熱可塑性を有する接着剤が用いられてきた。

【0003】 これらの接着剤は有機溶媒に溶解され、プレート等にコートした後にこの有機溶媒を揮散させてウエハーを貼付けている。そしてプレートに仮着されたウエハーは、加工処理後にプレート等から剥され、ウエハーに付着している接着剤は、トリクロルエチレン等のハロゲン系有機溶媒、芳香族炭化水素、可燃性溶媒を使用して除去されたり、強酸または強アルカリと過酸化水素の混合溶液である酸化性洗浄剤を使用して、接着剤を強制的に分解して除去されている。

【0004】 しかしながら、上記トリクロルエチレン等のハロゲン系有機溶媒で上記ウエハーやプレート等の被洗浄物を洗浄し、接着剤を除去するときには、この洗浄

によってウエハーの表面が疎水性となり、そのために後工程の水洗浄では洗浄効果に欠けるという欠点がある。そして、この欠点を除去しようとするためには、水洗浄に先立ってアルコール、アセトン等の親水性溶媒を使用してウエハーの表面を親水性にするための処理を更に行わなければならない。

【0005】 さらに上記の如く有機溶媒の使用は、大気汚染や自然環境の破壊等環境衛生上も大きな問題があり、重大な社会問題ともなっている。また、可燃性溶媒では火災などの災害の危険性が大きく、これらの防災対策として高価な防爆設備を設けなければならない。そして、酸化性洗浄剤はウエハーそのものに強く作用して侵すようになるので使い方が難しいし、洗浄剤としての洗浄ライフも短く、又高価であるという欠点もある。その上、何れの洗浄剤も劇物、若しくは人体に対する毒性と汚染性があり、その取扱い、作業環境の点で種々の問題がある。また、これらの溶媒で洗浄を行ったとき、揮発性が高いことからウエハーの表面が乾燥し、ウエハーに対する汚染物質の付着が強固になるという欠点もある。

【0006】 そこで出願人は、先に、ロジン又はロジンの誘導体を低級アルコール、ケトン類、トルエンなどの揮散可能な低沸点の有機溶媒に溶解した仮着用の接着剤を提供した。この接着剤はアルカリ可溶であり、ウエハーに付着している接着剤は有機溶媒を使用することなく、アルカリ水溶液で洗浄、除去できるところから、ウエハーの仮着用接着剤として多大な成果を上げてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、出願人が先に提供した上記アルカリ可溶性の接着剤にあっても、その接着剤の供給溶媒として揮散性の有機溶媒を使用しているところから、溶媒成分が可燃性であり、塗布装置等にお防爆設備が必要であり、保管や輸送等において危険物等の消防上の規制その他も残っているところから、これらを更に改良し、より一層使用し易くかつ効果の優れたものを得ようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題解決のため鋭意研究の結果、有機溶媒を使用することなく水系で洗浄可能な引火点を有しない水系溶媒に溶解した仮着用接着剤が得られ、またこの仮着用接着剤を水单独で洗浄すること、あるいはアルカリ水溶液によって洗浄することができ、これによって上記した課題が一挙に解決されると共に更に良好な結果が得られることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0009】 この仮着用接着剤には、アビエチン酸（分子式 $C_{20} H_{30} O_2$ のモノカルボン酸）に代表される三員環化合物を主成分とするロジン及び該樹脂の誘導体であるロジンの部分エステル、部分あるいは完全水添ロジン、重合ロジン、不均化ロジンが使用される。また、上記樹脂とマレイン酸に代表される二塩基酸との変性物で

ある二塩基酸変性ロジン、そのエステル等の誘導体がある。更に、スチレン・アクリル酸共重合体の樹脂がある。これらの樹脂の酸価は、約100以上のものであって、好ましくは約500以下であり、更に好ましくは約300以下である。そして、これらの樹脂は、単独で用いることができるが、二種以上のものを組み合わせ混合して用いることもできる。

【0010】この樹脂は、約pH 7.5~14程度のアルカリ水に、溶解して液状の仮着用接着剤とする。特に好ましくは、約pH 12~14程度のアルカリ水に溶解するとよく、これによって一層樹脂の溶解速度が速くなるし、溶解液の安定性もよくなる。そして、この樹脂は、その含有量が約1~50%（重量%）程度になるようにアルカリ水に溶解する。この仮着用接着剤は、後記するようにスプレー、スピンドル等の方法によって塗布し、使用されるが、とくに好ましい含有量は、スプレー法においては約1~10%程度であり、同じくスピンドル法においては約20~40%程度である。このアルカリ水は、アンモニア水、アミノアルコール、アルカノールアミン、水溶性アミン類などの水と相溶性のある有機アルカリ、カセイソーダ、カセイカリ等の無機アルカリ、または炭酸塩、硅酸塩等の無機アルカリ塩を単独で又は適宜混合し、水に溶解して上記pHのものを得るようにする。

【0011】上記樹脂は分子の末端にカルボキシル基を有することから、実質的に有機アルカリのアルカリ水に溶解したものは、アミン又はアンモニウムで塩等を形成して水溶液化しているものと考えられ、この水溶液状の仮着用接着剤を後記するように、ウエハー又はプレートにスピンドル等によって塗布し、これを加熱乾燥すると、上記塩が解離して分子の末端にカルボキシル基を有する元の樹脂となって不溶化し、ウエハーをプレートに仮着した状態で加工処理水に浸されなくなり、処理後にアルカリ水で洗浄すると、再び塩を形成して溶解、除去されるものと考えられる。

【0012】また、上記樹脂を実質的に無機アルカリのアルカリ水に溶解したものでは、この樹脂の分子の末端のカルボキシル基が無機アルカリと塩を形成しているものと考えられ、同じくウエハー又はプレートに塗布した後に加熱乾燥を行っても、形成された塩はそのまま保持されて存在しているので、処理後に水で洗浄して溶解、除去されるものと考えられる。

【0013】上記したアルカリ水溶液に溶解されている仮着用接着剤には、軟化点、粘度、展延性等を調整するためにエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類、脂肪酸グリセリド等の水溶性化合物や、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸その他の有機酸などの低融点の水溶性化合物や界面活性剤などを、単独で又は適宜組み合わせて加えることがあ

る。この場合、不揮発分の全配合量に対して約20%程度まで加えることができ、これにより配合量が多くなると接着剤が軟化し加工中にウエハーがずれ動いたり剥離できなくなることがある。

【0014】この仮着用接着剤は、スピンドル等によりウエハーに均一に塗布し、この仮着用接着剤中の水その他の揮発分をベーキングにより揮散させた後に、これを、通例、樹脂の軟化点より約20~50℃程度高い温度に加熱してある仮着用のプレートに貼り付け、放冷等して冷却すれば、接着剤は凝固してウエハーがプレートに確実に固定される。こうして固定されたウエハーに対して適宜湿式方式のポリッシング加工等を行い、その加工処理が終ったら仮着用接着剤の脆さを利用してスクレーパー、ナイフ等によってプレート上から物理的に剥離する。

【0015】この剥離されたウエハーは通常カセットに収納され、洗浄液の槽に浸漬してウエハーに付着している仮着用接着剤が溶解、除去され洗浄される。上記したように、無機系のアルカリ水溶液を使用した仮着用接着剤では、実質的に水で洗浄される。また、有機系のアルカリ水溶液を使用した仮着用接着剤では、実質的にアルカリ水で洗浄される。

【0016】この洗浄用のアルカリ水は、アルカノールアミン、アミノアルコール、水溶性アミン類などの水と相溶性のある有機アルカリや、カセイソーダ、カセイカリなどの無機アルカリ、または珪酸塩、炭酸塩等の無機アルカリ塩などを、単独でまたは適宜混合し、水に溶解して得ることができる。通例、有機アルカリの場合、その全アミン量が約1~15%程度、その他の場合もこれと同程度であることが好ましく、含有量がこれより少ないと洗浄効果が少くなり、これより多いとウエハーを侵す傾向になる。

【0017】

【実施例】

(実施例1) アンモニア水5部、アミノアルコール5部、純水90部からなるpH 13のアルカリ水溶液に、酸価160のロジン80部と酸価180のマレイン酸変性ロジン20部の割合で混合した樹脂を、固形分30%になるように添加、溶解し、安定なアルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは、水を揮散させる事により熱溶融型の接着剤となり、ステンレス板同士を貼り合わせたところその接着強度（以下同じ）は25Kg/cm²であった。又、純水を除いた成分の軟化点をJIS K-2207（環球法）により測定したところ（以下同じ）69℃であった。

【0018】(実施例2) 上記実施例1の配合比率を変え、酸価160のロジン20部と酸価180のマレイン酸変性ロジン80部を、実施例1のアルカリ水溶液に固形分30%になるように添加、溶解し、安定なアルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは、水を揮散させる

ことにより熱溶融型の接着剤となり、接着強度は $30\text{Kg}/\text{cm}^2$ で、これの軟化点は 128°C であった。

【0019】(実施例3)上記実施例1において、テトラグリセリントリステアレート(HLB 14)10部をさらに加え、他は同様にしてアルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは接着強度が $20\text{Kg}/\text{cm}^2$ で、これの軟化点は 63°C であった。

【0020】(実施例4)上記実施例1において、テトラグリセリントリステアレート(HLB 14)15部をさらに加え、他は同様にしてアルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは接着強度が $17\text{Kg}/\text{cm}^2$ で、これの軟化点は 58°C であった。

【0021】(実施例5)上記実施例1において、グリセリン5部をさらに加え、他は同様にしてアルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは接着強度が $35\text{Kg}/\text{cm}^2$ で、これの軟化点は 63°C であった。

【0022】(実施例6)上記実施例1のアルカリ水溶液に、酸価180のスチレン・アクリル酸共重合体の樹脂を、固形分30%になるように添加、溶解し、安定なアルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは接着強度が $35\text{Kg}/\text{cm}^2$ で、これの軟化点は 100°C であった。

【0023】(実施例7)上記実施例6において、ロジン40部をさらに加え、他は同様にしてアルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは接着強度が $45\text{Kg}/\text{cm}^2$ で、これの軟化点は 82°C であった。

【0024】(実施例8)上記実施例7において、テトラグリセリントリステアレート(HLB 14)10部をさらに加え、他は同様にしてアルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは接着強度が $42\text{Kg}/\text{cm}^2$ で、これの軟化点は 78°C であった。

【0025】(実施例9)水酸化カリウム6部、アミノアルコール1部、純水93部からなるpH13のアルカリ水溶液に、実施例1の樹脂を固形分30%になるように添加、溶解し、安定なアルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは接着強度が $25\text{Kg}/\text{cm}^2$ で、これの軟化点は 73°C であった。

【0026】(実施例10)実施例2の樹脂を、上記実施例9のアルカリ水溶液に、固形分30%になるように添加、溶解し、安定なアルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは接着強度が $25\text{Kg}/\text{cm}^2$ で、これの軟化点は 130°C であった。

【0027】(実施例11)上記実施例6の樹脂を、実施例9のアルカリ水溶液に、固形分30%になるように添加、溶解し、安定なアルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは接着強度が $32\text{Kg}/\text{cm}^2$ で、軟化点は 104°C であった。

【0028】(実施例12)上記実施例7の樹脂を実施例9のアルカリ水溶液に添加、溶解し、アルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは接着強度が $37\text{Kg}/\text{cm}^2$ で、軟化点は 85°C であった。

【0029】(実施例13)上記実施例8の樹脂を、実施例9のアルカリ水溶液に添加、溶解し、アルカリ水溶液の仮着用接着剤を得た。これは接着強度が $28\text{Kg}/\text{cm}^2$ で、軟化点は 80°C であった。

【0030】(仮着・洗浄テスト1)上記実施例1の仮着用接着剤を、スピンドルコートによりシリコンウェハーに塗布し、ホットプレートにより加温すると溶媒分である水が揮散され、均一な厚さを有する塗膜が得られた。これにより、プレートに仮着するときの接着精度を上げることができた。また、仮着用接着剤の固形分の含有濃度を調整すると、塗膜の厚さを変えることができた。そして、この仮着用接着剤の塗膜は水に対して不溶性となつた。この仮着用接着剤は、アミノエチルエタノールアミン10部、N-メチルジエタノールアミン35部、ノニオン界面活性剤0.1部及び純水55部を混合して得たアルカリ洗浄剤を、10倍に水で希釈したもので洗浄すると、約20秒できれいに洗浄することができ、良好な結果が得られた。上記実施例2~8の仮着用接着剤も、それぞれ実施例1と同様であり、同じく洗浄においてはいずれも10~30秒の間できれいに洗浄できた。

【0031】(仮着・洗浄テスト2)上記実施例9~13の仮着用接着剤も、上記仮着・洗浄テスト1と同様にしてテストしたところ、実施例1~8のものと同様に、接着精度を上げることができる塗膜が得られた。この仮着用接着剤の塗膜は水溶性であり、水洗浄によって、20秒~40秒で洗浄でき、良好な結果が得られた。特に、水洗浄するためにウェハーの表面にヘイズ(表面の微細な凹凸により乱反射を起こすことによる曇りの発生現象)も見られず、平滑な表面を持ったウェハーが得られた。

【0032】

【発明の効果】本発明は上記したように、この仮着用接着剤がアルカリ水溶液を溶媒として使用している水系のものであって、各種の有機溶媒を使用していないから、これをウェハーやプレート等に塗布する場合にも防爆設備などの特殊な設備は必要ないし、この接着剤の取扱、保管なども容易であり、人体に対する影響も一層少ない。また、この仮着用接着剤をスピンドルコートやスプレー等によってウェハーやプレートに塗布し、ホットプレートやオーブンで加温すれば、溶媒の水も容易に揮散されて、均一な厚さの塗膜を得ることができ、ウェハーをプレート等に貼り付けるときの接着の精度を上げることができ、ウェハーに対する加工処理を確実にかつ充分に行うことができる。

【0033】加工処理後のウェハーやプレートに対しては、水を使用した洗浄、アルカリ水溶液を使用した洗浄によって、有機溶媒を使用することなく、仮着用接着剤を容易に溶解して除去することができる。とりわけ、水洗浄により接着剤を除去できるものでは、加工処理したウェハーの表面に洗浄によって化学的な作用を与えるこ

とが無いので、ウエハーの表面にヘイズを生ずることも

なく、更に優れたウエハーを得ることができる。